

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 79103961.3

⑤ Int. Cl.³: **C 09 D 5/40, C 25 D 13/06,**
C 08 G 18/08, C 08 G 18/80

⑱ Anmeldetag: 15.10.79

③⑩ Priorität: 23.10.78 DE 2845988

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.05.80
Patentblatt 80/10

⑦② Erfinder: **Kempter, Fritz Erdmann, Dr. Dipl.-Chem., L 2,14, D-6800 Mannheim (DE)**
Erfinder: **Schupp, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem., Tilsiter Weg 4, D-6830 Schwetzingen (DE)**
Erfinder: **Gulbins, Erich, Dr. Dipl.-Chem., Ladenburger Strasse 80, D-6900 Heidelberg-Neuenheim (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT NL SE**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlackbindemittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlackbindemittel durch Umsetzung von gegebenenfalls Thiogruppen enthaltenden Polyätherpolyolen mit halbverkappten Diisocyanaten oder teilverkappten Polyisocyanaten, wobei die verkappte Isocyanatgruppierungen enthaltenden Umsetzungsprodukte (A) mit einem Polyamin (B) so zur Reaktion gebracht werden, daß mindestens eine Aminogruppe des Polyamins (B) mit einer verkappten Isocyanatgruppe des Umsetzungsproduktes (A) eine Harnstoffgruppe bildet, und das selbstvernetzende Umsetzungsprodukt aus (A) und (B) in üblicher Weise durch Protonierung mit einer Säure in wasserverdünnbare Form überführt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Elektrotauchlackbindemittel eignen sich für die kathodische Elektrotauchlackierung von Metallteilen.

EP 0 010 670 A1

BASF Aktiengesellschaft

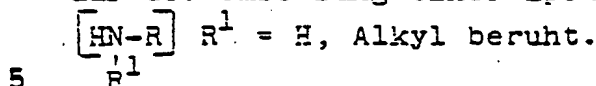
O. Z. 0050/033474

Verfahren zur Herstellung kathodisch abscheidbarer
Elektrotauchlackbindemittel

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlackbindemittel durch Umsetzung von verkappte Isocyanatgruppen enthaltenden Polyätherpolyolen mit Polyaminen und Protonierung mit Säuren.
- 5
- 10 Oberflächenbeschichtungskompositionen die durch die Reaktion geblockter Isocyanatgruppen mit Aminogruppen gehärtet werden, sind seit langem bekannt; eine derartige Reaktion ist z.B. in der US-PS 3 995 531 beschrieben worden.
- 15 Eine weitere Beschichtungskomposition für die kationische Elektrotauchlackierung ist in der GB-PS 1 302 328 mitgeteilt.
- Kationische Bindemittel für die Elektrotauchlackierung, denen diese Vernetzungsart zumindest teilweise zugrunde gelegt ist, sind z.B. in der DE-AS 2 252 536, den DE-OS 2 265 195, 2 603 666, 2 541 234 und 2 715 259 beschrieben worden.
- 20
- 25 Allen Produkten, die nach diesen zitierten Druckschriften hergestellt werden können, ist das Vorhandensein von tert. Aminogruppen im kationischen Bindemittel bzw. den Lackbädern

Ls/BL

die aus diesen Bindemitteln hergestellt wurden, gemeinsam als Folge des allgemeinen Herstellungsverfahrens, welches auf der Umsetzung einer Epoxid- mit irgendeiner Amino-Gruppe



Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein vorteilhaft durchführbares Verfahren zur Herstellung kathodisch abscheidbarer Elektrottauchlackbindemittel aufzuzeigen, die
10 Überzüge mit sehr guten Eigenschaften ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender kathodisch abscheidbarer Elektrottauchlackbindemittel durch Umsetzung von gegebenenfalls Thiogruppen enthaltenden Polyätherpolyolen mit halbverkappten Diisocyanaten oder teilverkappten Polyisocyanaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die verkappte Isocyanatgruppierungen enthaltenden Umsetzungsprodukte (A) mit einem
15 Polyamin (B), dessen Aminogruppen gegebenenfalls teilweise als Ketimingruppen vorliegen, so zur Reaktion gebracht werden, daß mindestens eine Aminogruppe des Polyamins (B) mit einer verkappten Isocyanatgruppe des Umsetzungsproduktes (A) eine Harnstoffgruppe bildet, und das selbstvernetzende Umsetzungsprodukt aus (A) und (B) in üblicher Weise durch Protonierung mit
20 einer Säure in wasserverdünnbare Form überführt wird. Die erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten als vernetzungsaktive Gruppierungen geblockte Urethangruppen und sekundäre und/oder primäre Aminogruppen sowie die bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren entstehenden Harnstoffgruppierungen.

30 Im Gegensatz zu den Verfahren des vorbekannten Standes der Technik ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, zu Produkten zu gelangen, deren kationischer Charakter ausschließlich von primären oder sekundären Aminogruppen herrührt.

35

- Eine überraschende Beobachtung bei der Durchführung dieses neuen Herstellungsverfahrens ist die Einfachheit der Reaktion bei unerwartet niedrigen Reaktionstemperaturen von 50 bis 120°C für die Reaktionspartner verkappte Isocyanatgruppe und Aminogruppe, selbst wenn keine der üblichen Reaktionskatalysatoren anwesend sind und wenn primärer Alkohol mit normalerweise höheren Entblockungstemperaturen als Blockierungs- bzw. Verkappungsmittel verwendet wird.
- 10 Dadurch wird die Lösung einer wesentlichen Aufgabe, nämlich die Steuerung der Verfahrensreaktion zu den erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Bindemitteln gewährleistet.
- 15 Ein Vorteil der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Bindemittel ist außerdem die Möglichkeit zu Bindemitteln zu gelangen, die durch eine hohe Funktionalität hinsichtlich der geblockten Isocyanat- und Amino-Gruppen gekennzeichnet sind. Ein weiterer Vorteil ist die Vielzahl von Modifizierungs- und Kombinations-Möglichkeiten der Komponenten (A) und (B).
- 20 Wie schon angedeutet, besteht die obengenannte Notwendigkeit (Einbau tert. Stickstoffs) für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bindemittel nicht, d.h. alle basischen d.h. kationischen Gruppierungen sind potentiell der Vernetzung zugänglich und verlieren dadurch ihren basischen Charakter.
- 25 Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für kationische Elektrotacklackbindemittel wird auf der Grundlage der Reaktion zwischen geblockten Isocyanatgruppen und sekundären und/oder primären Aminogruppen durchgeführt. Es beruht damit auf dem gleichen Prinzip wie die angestrebte Vernetzungsreaktion zur Härtung auf den beschichteten Substraten.
- 30 Die Nutzungsmöglichkeit der Vernetzungsreaktion zur
- 35

Herstellung der kationischen Bindemittel ist insofern überraschend, als z.B. in der DE-AS 2 252 536 (Spalte 6, Absatz 3) ausdrücklich darauf hingewiesen wird, die geblockten Isocyanatgruppen bei der dort beschriebenen Umsetzung zu erhalten.

Die Herstellung der Bindemittel erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 140°C, bevorzugt bei 70 bis 120°C. Bei der unter Harnstoffbrückenbildung verlaufenden Umsetzung der Amino- und geblockten Isocyanat-Gruppen wird das Blockierungsmittel abgespalten und verbleibt als Lösungsmittel in der Reaktionsmischung oder wird entfernt, wenn es seine Flüchtigkeit zulässt bzw. wenn unter vermindertem Druck gearbeitet wird, was durchaus möglich ist und zu lösungsmittelfreien Umsetzungsprodukten führt. Die Vernetzungsreaktion verläuft mit genügender Geschwindigkeit im Temperaturbereich 160 - 200°C, bevorzugt 170 - 180°C. Die Trennung der Reaktion der Bindemittelherstellung von der Vernetzung lässt sich darüber hinaus durch andere technische und chemische Maßnahmen unterstützen, z.B. a) durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur nach Erreichen des gewünschten Umsetzungsgrades, der sich meistens durch das Erreichen einer bestimmten Viskosität charakterisieren lässt, b) durch Protieren und Verdünnen mit Säuren und Lösungsmitteln bzw. Wasser. Dabei können die unter a) und b) genannten Maßnahmen miteinander kombiniert werden. Zu den chemischen Maßnahmen gehört auch die Möglichkeit, Polyanine einzusetzen, die z.T. durch Ketimengruppen blockiert sind, oder die Blockierung verbleibender Aminogruppen im Molekül nach der Herstellung der Bindemittel mit Ketonen zu Ketimengruppen durchzuführen, wobei die Blockierung eine temporäre Maßnahme ist und spätestens bei Anwesenheit von Wasser wieder aufgehoben wird.

Technisch sind Bindemittelherstellung und Vernetzungsreaktion eindeutig voneinander abgegrenzt. Erstere ist charakterisiert

durch z.B. die Wasserdispersierbarkeit und die Verlaufseigenschaften der abgeschiedenen Bindemittel. Die Vernetzung des Bindemittels führt zu Lösungsmittelfestigkeit (besonders gegen Aceton) und mechanischen - und korrosionsschützenden - Eigenschaften der Beschichtung auf den verschiedensten Substraten, wie behandelten und unbehandelten Stählen.

Dabei können die verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auch einen gewissen Einfluß haben und in ihrer Wirksamkeit oft vom Vernetzungsgrad der Überzüge abhängen. Die Harzbildungsreaktion verläuft im bevorzugten Temperaturbereich von 70 - 120°C. Die Reaktion ist im allgemeinen durch einen Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung erkennbar. Bei Verwendung hochfunktioneller Polyamine läßt sich der charakteristische Viskositätsanstieg recht gut mit dem Reaktionsfortgang vergleichen, denn die Viskositätskurve zeigt für die Umsetzung der 1. Aminogruppe des Polyamins einen schwächeren, fast linearen Verlauf; in dem Maße wie weitere Aminogruppe des Polyamins in Reaktion treten, steigt die Viskosität deutlich schneller, in angenähert exponentieller Form an. Im allgemeinen besitzen die Bindemittel beim Übergang des linearen in den Bereich des angenähert exponentiell verlaufenden Viskositätsanstiegs bereits gute anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. die notwendige Dispersierbarkeit in Wasser, Spannungsfestigkeit, oder Verlaufseigenschaften. Es kann aber sehr erwünscht sein, die Reaktion weiterzuführen und dann abubrechen, wenn ein bestimmter höherer Kondensationsgrad erreicht wurde. Dadurch wird z.B. das Tragevermögen für aus irgendwelchen anderen Gründen zuzusetzende neutrale Bindemittel erhöht; desgleichen wird die Spannungsfestigkeit verbessert und die Reststromdichte vermindert.

Letztenendes hängt der Viskositätsanstieg aber von der Menge der reagierenden Gruppen ab. So kann man beispielsweise bei einer vorgegebenen Temperatur, z.B. im Bereich

Von 70 - 110°C den Viskositätsanstieg auch mit Fortschreiten der Reaktion verlangsamen, wenn man wahlweise die Menge der geblockten Isocyanatgruppen oder Aminogruppen reduziert.

- 5 Da die eingebauten Blockierungsmittel bei der Harzbildungsreaktion und der Vernetzungsreaktion benötigt werden, kann es sehr vorteilhaft sein, jeweils Blockierungsmittel einzusetzen, die für den entsprechenden Reaktionsschritt besonders geeignet sind. Man kann z.B. für die Harzbildung und für die Vernetzungsreaktion jeweils verschiedene Blockierungsmittel wählen, die den bei diesem Reaktionsschritt gestellten Anforderungen besser angepaßt sind.

- 15 Blockierungsmittel, welche die erfindungsgemäße Reaktion zu den kathodisch abscheidbaren Bindemitteln besonders gut gewährleisten, sind: Ätheralkohole wie Äthylglykol und 1-Methoxypropanol-2; aber auch die bei niedrigen Temperaturen entblockenden Oxime oder Phenole sind als Blockierungsmittel geeignet. Bei Entblockung kann auch teilweise Abspaltung vom Polyätherpolyol und damit Übertragung des geblockten Isocyanats auf das Polyamin (B) eintreten. Um dieser Nebenreaktion vorzubeugen, ist es besonders vorteilhaft, anteilweise z.B. die niedrig entblockenden Phenole, Phthalimid, Imidazol und oder Ketoxime mitzuverwenden.

- 25 Da bei der Herstellung des Umsetzungsproduktes aus (A) und (B) diese Blockierungsmittel einerseits bevorzugt abgespalten werden, andererseits zum Teil wegen ihrer physiologischen Eigenschaften in den Lackbädern unerwünscht sind, können sie durch Umsetzung mit Epoxidverbindungen, z.B. Monoepoxide, wie Äthylenoxid und Propylenoxid oder Polyepoxide in physiologisch einwandfreie, lösungsmittel- oder weichmacherartige Verbindungen überführt werden.

- 35 Das setzt allerdings voraus, daß die Aminogruppen des Poly-

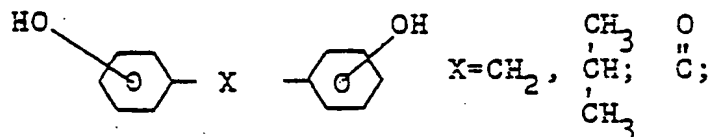
- amins (B) teilweise durch Kettinggruppen gegen die Reaktion mit den Epoxidverbindungen geschützt sind. Wählt man Blockierungsmittelgemische für die Harzbildungsreaktion, so lassen sich selbstverständlich Reaktions-Zeiten und/oder -Temperaturen wunschgemäß beeinflussen. Das gilt auch für die angestrebte Reaktion katalysierenden Substanzen wie die Acetate, Naphthenate, Oleate des Zinns, Blei, Zink, Zirkon, Cobalt, Nickel und Kupfer.
- 10 Zu den einzelnen Einsatzstoffen für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist folgendes auszuführen:
- (A) Mit dem Begriff "Umsetzungsprodukt A" sind ganz allgemein geblockte Isocyanatgruppen enthaltende Umsetzungsprodukte aus gegebenenfalls Thiogruppen enthaltenden
- 15 Polyätherpolyolen und teilgeblockten mehrwertigen Isocyanaten zu verstehen.
- Dabei können die hierzu verwendbaren Polyätherpolyole aus sehr unterschiedlichen Einsatzstoffklassen ausgewählt werden. Grundsätzlich können auch die Äthergruppen -O- teilweise durch andere Heteroatome (-S-, -N-) ersetzt sein. Eine sehr geeignete Gruppierung dieser Art ist die Thioäthergruppierung (-S-). Erfindungsgemäß verwendbare Polyätherpolyole sind leicht zugänglich
- 20 durch vollständige Umsetzung der Epoxidgruppen von aromatischen und aliphatischen Epoxidverbindungen, die bereits alkoholische OH-Gruppen tragen können, mit geeigneten Substanzen der allgemeinen Formel HXR, wobei X für -O-, -S-, $[-O-CH_2-CH_2-]_n$ oder $[-O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$
- 25 steht, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und R für einen Alkylrest mit 1 bis 12 vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome oder einen der Reste $-CH_2-CH_2-OH$ oder

-CH₂-CH-OH steht, z.B. Alkohole, Mercaptoalkanole und
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$

Glykole, welche die für die sinnvolle Durchführung des
 erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens entscheidend
 wichtige Funktionalität an (prim. od. sek.) alkoholischen
 OH-Gruppen liefern.

Die Reaktion mit Glykol und oligomeren Glykolalkoholen
 wird bevorzugt in Anwesenheit eines geeigneten Kataly-
 sators z.B. Bortrifluoridätherat und mit einem Über-
 schuß des Alkohols durchgeführt. Der überschüssige Al-
 kohol wird vor der Umsetzung mit dem teilverkappten
 Polyisocyanat durch Vakuumdestillation entfernt. Im
 Grunde ist jede Reaktion geeignet, die die Ringöffnung
 des Epoxids unter einfachen Bedingungen gewährleistet.
 Das Abreagieren kleiner Epoxidreste gegen Ende der Um-
 setzung macht manchmal Schwierigkeiten, besonders wenn
 die Ringöffnung in einem vorgegebenen Äquivalenzver-
 hältnis durchgeführt werden soll. Die Entfernung dieser
 Restmengen gelingt jedoch einfach mit BF₃-Katalysatoren
 unter Reaktion der Epoxidgruppe mit anwesenden OH-Grup-
 pen.

Als hierfür geeignete Epoxidverbindungen kommen z.B.
 Polyeptide mit 2 - 3 Epoxidgruppen im Molekül in Frage,
 wie z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Phenolen,
 besonders solchen der Formel



mit Epichlorhydrin. Andere Phenole sind z.B. Bis-(4-hydroxy-tert.-butylphenyl)-2-2-propan, Bis(2-hydroxynaphthyl)-methan und 1,5-Dihydroxynaphthalin oder "dimere" und Phenoladdukte des Cardanols. Aber auch die
5 oben erwähnten Reaktionsprodukte von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Glycerin mit Epichlorhydrin sind hierfür geeignet. Andere geeignete Epoxidverbindungen sind epoxidierte Polybutadienöle, Epoxidharze aus 1,1-Methylen-Bis-(5--substituiertem) Hydantoin nach der US-PS 3 891 097, Diepoxide aus Bisimiden nach der US-PS 3 450 711 oder auch
10 1,3,5-Triglycidylisocyanurate.

Andere sehr geeignete Polyätherpolyole sind die Umsetzungsprodukte von Epoxidverbindungen mit Polyphenolen zu Polyätherphenolen, die anschließend durch Entfernen der Phenolendgruppen mit Monoepoxidverbindungen wie Äthylenoxid oder Propylenoxid in Polyätherpolyole
15 umgewandelt werden können. Dabei kann es manchmal vorteilhaft sein, die Äthoxylierung oder Propoxylierung mit einem Überschuß der Monoepoxidverbindungen durchzuführen und einen Teil der alkoholischen OH-Gruppen ebenfalls umzusetzen. Werden die Polyätherphenole vor der
20 Umsetzung mit Monoepoxidverbindungen mit Formaldehyd methyliert, so entstehen Polyätherpolyole, welche zusätzliche Benzylalkoholgruppen enthalten.
25

Die obengenannten Polyätherphenole lassen sich selbstverständlich auch aus Epichlorhydrin und entsprechenden
30 Mengen Polyphenol nach den üblichen bekannten Verfahren herstellen.

Bringt man Di- oder Poly-Epoxidverbindungen mit einem
35 Unterschuß (bez. auf die phenolischen OH-Gruppen) an Polyphenolen zur Reaktion, so erhält man höhermolekulare

Epoxidharze, die als Einsatzstoffe sehr geeignet sein können, zumal sie gegenüber den Handelsprodukten einen durch Nebenreaktion mit alkoholischen OH-Gruppen bedingten, wunschgemäß beeinflussbaren Verzweigungsgrad aufweisen.

Andere geeignete Polyätherpolyole lassen sich aus Polyphenolen durch Äthoxylierung oder Propoxylierung darstellen, z.B. aus sogenannten Novolaken.

Eine andere Klasse von einsetzbaren Polyätherpolyolen erhält man durch Umsetzung von 3- bis 6-wertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit usw. mit Äthylen- und Propylen-Oxid, wobei die Alkohole in einem Maße mit den Monoepoxiden umgesetzt werden können, je nachdem welcher Molekulargewichtsbereich für diese Ausgangsprodukte gewünscht wird.

Modifizierungsmöglichkeiten der Polyätherpolyole bestehen in der partiellen Veresterung mit ungesättigten Fettsäuren wie Leinöl-, Tallöl-, Rizinusöl-, Öiticicaöl-Fettsäuren usw. Ähnliche modifizierte Polyätherpolyole lassen sich auch durch völlige oder teilweise Umsetzung der Epoxidgruppen von Polyätherepoxiden, z.B. von Glycidyläthern des Diphenylolpropans, mit den genannten Fettsäuren herstellen. Unter den Bedingungen der Harzbildungsreaktion aus Umsetzungsprodukt (A) und Polyamin (B) muß dabei auch mit der teilweisen oder vollständigen Übertragung der Fettsäurereste auf das unverändert vorliegende oder bereits in Reaktion getretene Polyamin (B) durch Aminolyse gerechnet werden. Das gilt besonders für den 2. Fall der Modifizierungsmöglichkeit, bei den sogenannten Epoxidestern.

5 Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit ist durch die Umsetzung des Epoxidharzes mit Cardanol, einem einen ungesättigten Alkylrest tragenden Phenolderivat, gegeben. Bei Cardanol handelt es sich im allgemeinen um ein Gemisch langkettiger 3-Alkylphenole mit etwa 13 bis 17 Kohlenstoffatomen im Alkenylrest, z.B. 3-(3,11-Pentadekadienyl)-phenol. Der Einbau erfolgt dabei irreversibel über Phenyläthergruppen.

10 Die gegebenenfalls Thiogruppen enthaltenden Polyätherpolyole werden im Anschluß an ihre Herstellung mit halbverkappten Diisocyanaten oder teilverkappten Polyisocyanaten unter Bildung des verkappte Isocyanatgruppen enthaltenden Umsetzungsproduktes (A) umgesetzt. Ein
15 entsprechendes Verfahren ausgehend von Epoxidharzen ist auch in der DE-OS 2 711 425 beschrieben. Unter den in Frage kommenden Isocyanaten sind diejenigen besonders bevorzugt, deren Teil- bzw. Halb-Blockierung besonders selektiv verläuft. Dazu gehören Toluylendiisocyanate
20 und Isophorondiisocyanat. Als Blockierungsmittel kommen die üblichen prim. sek. und tert. Alkohole, wie n- und iso- und tert.-Butanol, 2-Äthylhexanol, Äthylenglykolmonoäthyläther und Monoalkyläther von Polyglykolen, oligomere Addukte des Äthylenoxids oder Propylenoxids
25 an Alkanole, Cyclohexanol sowie andere, z.B. die oben genannten Blockierungsmittel in Frage. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, Mischungen zweier Blockierungsmittel einzusetzen, wobei diese jeweils so gewählt werden, daß sie entweder auf die Harzbildungsreaktion
30 oder die Vernetzungsreaktion besonders abgestimmt sind.

35 Zwei derartige Substanzen sind z.B. Äthylglykol und 2-Äthylhexanol. Das Verhältnis der Blockierungsmittel kann dabei so gewählt werden, daß in einem bestimmten Temperaturbereich in der 1. Phase der Reaktion eine



bestimmte Anzahl Aminogruppen umgesetzt wird. Die Umsetzung der teilgeblockten Isocyanate mit den Polyätherpolyolen erfolgt in der üblichen Weise, gegebenenfalls in einem auch gegenüber den reaktiven Gruppen des Umsetzungsproduktes (A) und des Polyamins (B) inerten Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 60 bis 130°C. Die alkoholischen OH-Gruppen des Polyätherpolyols werden dabei meistens soweit wie möglich in Urethangruppen überführt. Das führt bei erwünschter vollständiger Umsetzung der Reaktanden zu etwas längeren Reaktionszeiten. Dabei kann eine höhere Temperatur gegen Ende der Reaktion oder die Mitverwendung eines der üblichen Reaktionskatalysatoren wie z.B. Dibutylzinndilaurat nützlich sein. Der Endpunkt der Umsetzung wird angezeigt durch die Viskositätskonstanz des Ansatzes, er kann aber auch durch Titration der Isocyanatgruppen bestimmt werden. Im allgemeinen bricht man die Reaktion bei Erreichen von Isocyanatwerten zwischen 0,15 - 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Umsetzungsproduktes (A) ab.

(B) Unter dem Begriff "Polyamin (B)" sind im allgemeinen Amine mit 2 - 20 primären und/oder sekundären Aminogruppen im Molekül zu verstehen. Die Aminogruppen können dabei Teil eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Moleküls sein.

Neben diesen charakteristischen Gruppierungen können die Polyamine noch andere für bestimmte Produkteigenschaften wichtige Gruppierungen tragen, wie z.B. HO-;

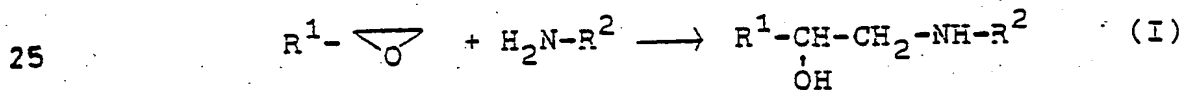
-O-;

-CH=CH-; $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{CH=CH}_2 \end{array}$

5 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-; -\text{NH}-\text{C}-\text{O}-; \end{array}$ über Amidgruppen gebundene ungesättigte Fettsäurereste, dimere Fettsäurereste oder Umsetzungsprodukte des Cardanol/Epichlorhydrins-Additionsproduktes an Polyamine.

Im einzelnen seien als Polyamin (B) folgende Produkte genannt:


10 Diäthylentriamin, Dipropylentriamin; N,N'-Bis-(3-amino-propyl)-äthylendiamin, Bis-(6-aminohexyl)-amin; Tripropylentetramin, Tetrapropylpentamin, Pentaäthylenhexamin, Hexamethylenheptamin usw., 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bzw. deren Derivate wie z.B. ihre Umsetzungs-
15 produkte mit Epoxidverbindungen, z.B. den schon genannten Diglycidyläthern von Bisphenol A oder allgemein Polyglycidyläthern von Polyphenolen und mehrwertigen Alkoholen. Zum Teil ähnliche Produkte sind schon seit
20 langem bekannt und beispielsweise in den US-PS 2 772 248 und 2 909 448 beschrieben worden. Diese Reaktion wird bevorzugt so ausgeführt, daß die umgesetzte Aminogruppe eine NH-Funktion behält.



R^2 = Polyaminrest

30 Auf einfache Weise sind derartige Reaktionsbedingungen dadurch gewährleistet, daß zum jeweiligen Reaktionsstand ein großer Überschuß an Amin vorhanden ist und gegebenenfalls bei Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels gearbeitet wird. Die überschüssigen Amine werden anschließend durch Destillation entfernt.

35

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt Polyamine (B) auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyphenolen und Epichlorhydrin, insbesondere Bisphenol A, mit geblockte Isocyanatgruppen enthaltenden aliphatischen Polyätherpolyolderivaten (Umsetzungsprodukt (A)) zur Reaktion gebracht; dabei sollte die eingebaute Menge R^1 - in Komponente (B) bezogen auf die Summe aus (A) und (B) zwischen 15 und 50 Gew.-% liegen.

10

Andere geeignete Epoxidverbindungen zur Herstellung von geeigneten Polyaminen nach der Reaktion (I) sind die Glycidyläther des schon erwähnten Cardanols, sowie der Diglycidyläther des Additionsprodukts von Phenol an Cardanol.

15

Andere geeignete Polyamine sind die hydrierten Produkte von Butadien/Acrylnitril-Copolymerisaten, bevorzugt solche mit Molekulargewichten von 500 - 5000. Außerdem Polyäthylenimine und Polypropylenimine, sowie Polyaminoamide und Polyaminoimidazoline gesättigter oder ungesättigter (dimerer) Fettsäuren und Di- oder Tricarbonsäuren.

20

25 Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren sind Polyamine (B) mit 4 - 15 primären und/oder sekundären Aminogruppen. Dabei können die Produkte Molekulargewichte von 100 - 5000, bevorzugt 150 - 1500 aufweisen.

30

Umsetzungsprodukt (A) wird mit Polyamin (B) im allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 2,5 : 7,5, vorzugsweise 8,5 : 1,5 bis 4 : 6 umgesetzt.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bindemittel können mit üblichen Lacklösungsmitteln, wie Alkoholen von einer Kettenlänge C_3-C_{16} z.B. Isopropanol, Dekanol, n-, und iso-Butanol, Alkylaromaten z.B. Toluol und Cycloaliphaten sowie mit (oligomeren) Glykolen und Glykoläthern oder wäßrigen organischen Lösungsmittelgemischen verdünnt, gegebenenfalls zusammen mit Pigmenten, Füllstoffen und üblichen Hilfsmitteln unter Anwendung konventioneller Lackiermethoden, wie Spritzen, Tauchen, Fluten, auf das zu überziehende bzw. zu lackierende Substrat, wie z.B. auf Holz, Metall, Glas oder Keramik, aufgetragen, getrocknet und bei Temperaturen von über $170^{\circ}C$ gehärtet werden. Die damit erhaltenen Überzüge zeichnen sich beispielsweise durch hohe Härte und Lösungsmittelbeständigkeit aus.

Bevorzugt werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lackbindemittel jedoch mit Säuren, wie z.B. Phosphorsäure und ihren Derivaten, vorzugsweise mit wasserlöslichen Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, protoniert angewandt. Das protonierte Lackbindemittel ist wasserverdünnbar und kann unter Anwendung der oben angeführten konventionellen Lackiermethoden verarbeitet werden, wobei ebenfalls Überzüge mit sehr wertvollen Eigenschaften erhalten werden. Der Protonierungsgrad soll jedoch so gering wie möglich gehalten werden.

Die bevorzugte Verwendung der protonierten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lackbindemittel ist die kathodische Elektrotauchlackierung elektrisch leitender Flächen, z.B. von Metallteilen, Blechen usw. aus Messing, Kupfer, Aluminium, Eisen und Stahl, die gegebenenfalls chemisch vorbehandelt, z.B. phosphatiert, sind.

Die wäßrigen Lösungen oder Dispersionen der zumindest teilweise als Salz einer wasserlöslichen Carbonsäure vorliegenden Lackbindemittel können auch im Gemisch mit diesen durch Kataphorese elektrochemisch abscheidbare Hilfsstoffe enthalten, wie Pigmente, lösliche Farbstoffe, Lösungsmittel, Verlaufsverbesserer, Stabilisatoren, Härtungskatalysatoren, Antischaummittel sowie andere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lackbindemittel können sowohl als Hauptträgerharz für die elektrische Abscheidung als auch als Anreibeharz in der Pigmentpaste benutzt werden. Besonders geeignet sind dann die Cardanol- und Fettsäure-modifizierten Bindemittel des Herstellungsverfahrens. Alternativ kann das Harz als Hauptträgerharz für die elektrisch abzuscheidende Masse in Kombination mit einer üblichen Pigmentpaste (z.B. nach DE-OS 2 606 831) verwendet werden.

Zur kathodischen Elektrotauchlackierung wird im allgemeinen durch Verdünnen mit entionisiertem Wasser ein Feststoffgehalt des Elektrotauchbades von 5 bis 30 Gewichtsprozent eingestellt. Die Abscheidung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 15 bis 40°C während einer Zeit von 1 bis 2 Minuten und bei Bad-pH-Werten von 5,0 bis 10,2, vorzugsweise pH 6,0 bis 8,5, bei Abscheidungsspannungen zwischen 50 und 500 Volt.

Nach dem Abspülen von noch anhaftendem Badmaterial wird der auf dem elektrisch leitenden Körper kathodisch abgeschiedene Film bei etwa 160 bis 220°C 10 bis 30 Minuten, vorzugsweise bei 170 bis 180°C 20 Minuten gehärtet.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel ergeben bei der kathodischen Abscheidung Überzüge mit hervorragenden

mechanischen Eigenschaften, wie große Härte und Kratzfestigkeit, bei sehr guter Elastizität und fester Haftung auf dem Substrat.

- 5 Weiterhin zeichnen sich die damit erhaltenen Überzüge durch hohe Lösungsmittelbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit, z.B. im Salzsprühtest, aus.

- 10 Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Beispiel 1

- 15 Zu 250,0 Teilen eines Diglycidyläthers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidwert von 0,2 gelöst in 63,0 Teilen Toluol werden 55,0 Teile frisch destilliertes Mercaptoäthanol bei einer Temperatur von 60 - 90°C während 30 Minuten zugetropft und weitere 90 Minuten bei 110°C gehalten. Anschließend wird bei Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel und das überschüssige Mercaptoäthanol entfernt. Dabei steigt die Temperatur gegen Ende auf 120°C. Dann wird mit 193,0 Teilen Toluol verdünnt.
- 25 Dem auf diese Weise hergestellten Poly-thio-ätherol werden innerhalb einer Stunde bei 80°C 390,5 Teile eines halbblockierten Isocyanates aus 696,0 Teilen Toluylendiisocyanat 80/20 und 360,6 Teilen Äthylglykol zugetropft. Der Ansatz wird anschließend 7,5 Stunden bei 80°C weitergerührt und mit 112,0
- 30 Teilen Toluol weiterverdünnt. Der Festgehalt der Komponente A beträgt 72,0 %.
- 200,0 Teile der geblockte Isocyanatgruppen enthaltenden Komponente (A) und 70,0 Teile eines Polyaminoimidazolin aus "dimerer" Fettsäure und Polyaminen mit einer Amin-
- 35

Zahl von 370 - 410 (z.B. Versamid[®] 140 der Schering AG) und 14,0 Teile eines Monoalkanols mit Alkylkettenlänge von C₁₂-C₁₄ werden 75 Minuten bei 100°C zur Reaktion gebracht und abgekühlt. Der Festgehalt beträgt 78,5 %. 160,0 Teile des Harzes werden mit 2 Teilen Isodekanol versetzt mit 4,5 Teilen Essigsäure protoniert und mit vollentsalztem Wasser auf einen Festgehalt von ca. 12 % verdünnt.

Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden auf eisenphosphatierten chromsäurenachgespülten Stahlblechen (z.B. Bonder[®] 1041 der Metallgesellschaft) bei 200 Volt/2 Minuten Abscheidungen durchgeführt (pH-Wert des Bades 7,85, Leitwert 1,98 S.cm⁻¹). Nach dem Einbrennen (20 Minuten bei 180°C) werden glatte Filme mit einer Schichtstärke von ca. 11 µm erhalten, die nach 720 Stunden Korrosionsprüfung nach DIN 50 021 Korrosionswerte von 1-2 mm ergeben.

Beispiel 2

Zu einer Mischung aus 270 Teilen Glykol, 50 Teilen Äthylglykolacetat und 0,5 Teilen Bortrifluoridaetherat werden im Abstand von jeweils 5 Minuten je 25,0 Teile (zusammen 250,0 Teile) eines Diglycidyläthers aus Bis-phenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidwert von 0,2 bei 100°C zugesetzt. Nachdem der Ansatz 1 Stunde bei 100°C nachgerührt ist, wird bei Wasserstrahl Vakuum destilliert, bis nichts mehr übergeht, dabei soll die Temperatur bis 170°C ansteigen.

Danach wird der Ansatz mit 185,0 Teilen Toluol verdünnt und in 2 Stunden 15 Minuten bei 90°C mit einem Gemisch aus 180,0 Teilen des unter Beispiel 1 genannten halbblockierten Toluylendiisocyanates und 150,0 Teilen eines halbblockierten Toluylendiisocyanates aus Toluylendiisocyanat 80/20 und 2-Äthylhexanol versetzt. Nach Zulaufende wird 1 Stunde bei 90°C weitergerührt, dann auf 120°C aufgeheizt und 3,5 Stunden bei dieser

Temperatur gehalten und mit 81 Teilen Toluol verdünnt. Der Festgehalt des blockierten Isocyanatgruppen enthaltenden Polyätherpolyolderivates (Komponente A) beträgt 71 %.

- 5 300,0 Teile der Komponente A werden mit 100,0 Teilen eines Polyaminoimidazolin aus "dimerer" Fettsäuren und Polyamin mit einer Aminzahl von 370-410 (z.B. Versamid[®] 140 der Firma Schering AG) 2 Stunden bei 100°C zur Reaktion gebracht und dann mit 45,0 Teilen Methylaethylketon verdünnt und abge-
10 kühlt.

- Ein Elektrotauchbad mit einem Feststoffgehalt von ca. 12 % und einem pH-Wert von 7,1 wird erhalten aus 135,0 Teilen des 66,7%igen kathodisch abscheidbaren Bindemittels, 42,0
15 Teilen einer nachfolgend beschriebenen Pigmentpaste, 1,9 Teilen Dibutylzinndilaurat und 2,5 Teilen Essigsäure, wobei die Mischung mit vollentsalztem Wasser auf ein Volumen von 1000 Teilen verdünnt wird. Nach Rühren bei Raumtemperatur
48 Stunden werden dem Bad 6 Teile Isodekanol zugesetzt und
20 nach einiger Zeit Abscheidungen auf phosphatierten Stahltafeln (Bonder 1041 der Metallgesellschaft) bei 250 Volt durchgeführt; dabei werden nach dem Einbrennen (20 Minuten/
180°C) glatte Filme mit einer Schichtstärke von ca. 15 µm erhalten, die gute mechanische- und korrosionsschützende
25 Eigenschaften aufweisen.

- Herstellung der Pigmentpaste, 333,0 Teile des Netzmittels II (nach DE-OS 2 606 831) werden mit 340,0 Teilen Talkum, 166,0 Teilen Titandioxid, 100,0 Teilen Ruß; 94,0 Teilen
30 Butylglykol und 236,0 Teilen iso-Butanol auf einem Dreiwalzenstrahl angerieben. Der Festgehalt der Pigment-Paste beträgt 80 %; die Teilchengröße ist kleiner 2 µm.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 250 Teilen eines Diglycidyläthers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidwert von 0,2; 60 Teilen Cardanol und 1,25 Teilen Diaethanolamin werden unter Stickstoff auf 120°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Epoxidwert beträgt dann 0,038 und entspricht etwa 0,24 Mol Epoxidgruppen des Ansatzes. Zur Entfernung dieser restlichen Epoxidgruppen wird der Ansatz mit 9,0 Teilen frisch destillierten Mercaptoäthanol versetzt und nach 45 Minuten Reaktion bei 120°C mit 30,10 Teilen Toluol verdünnt.

Anschließend werden zum Ansatz eine Mischung aus 86,3 Teilen des schon genannten mit Äthylglykolhalbblockiertem- und 103,5 Teilen mit 2-Äthylhexanol halbblockierter Toluylendiisocyanates bei 90°C innerhalb einer Stunde zugetropft und 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach dem Verdünnen mit 70,0 Teilen Toluol beträgt der Festgehalt 70,5 % (Komponente A).

200,0 Teile der Komponente A und 70,0 Teile eines Polyaminoimidazolins mit einer Aminzahl von 370 - 410 (z.B. Versamid 140 d. Firma Schering AG) werden 2 Stunden bei 100°C zur Reaktion gebracht und anschließend mit 30,0 Teilen Methyläthylketon verdünnt. Der Festgehalt liegt bei 70,5 %.

Ein Lackbad wird erhalten durch Verdünnen einer Mischung aus 126,0 Teilen des kathodisch abscheidbaren Harzes, 10,0 Teilen eines Monoalkohols mit einer Alkylkettenlänge von C₁₂-C₁₄, 2,0 Teilen Dibutylzinndilaurat, 2,2 Teilen Essigsäure und 103 Teilen einer wäßrigen Pigmentanreibung entsprechend der nachfolgenden Zusammensetzung: 50,0 Teile des kathodisch abscheidbaren Harzes werden mit 1,3 Teilen Essigsäure protoniert und 180,0 Teilen vollentsalztem Wasser verdünnt,

Nach Zugabe von 40,0 Teilen Talkum 18,0 Teilen Titandioxid, 8,1 Teilen Ruß wird der Ansatz in einer Kugelmühle bis zu einer Kornfeinheit kleiner $4\text{ }\mu\text{m}$ gemahlen.

- 5 Der Festgehalt beträgt 10 %, der pH-Wert 7,2 und der Leitwert $1,15\text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$. Das Bad wird ca. 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach erhält man bei 100 Volt auf phosphatierten Stahlblechen abgeschiedene Filme, die nach dem Einbrennen (20 Minuten/ 180°C) glatte, korrosionsschützende und biege-
10 feste Filme ergeben.

Beispiel 4

- 15 Eine Mischung aus 300,0 Teilen eines Diglycidyläthers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidwert von 0,1, 65 Teilen Leinölfettsäure, 2,5 Teilen frisch destilliertem Mercaptoaethanol und 50 Teilen Toluol wird unter Stickstoff 12,0 Stunden bei 120°C gerührt. Der Epoxidwert des Ansatzes beträgt dann 0,025. Zur Entfernung der Restepoxidgruppen werden 6,0 Teile Mercaptoaethanol zugesetzt und nach
20 30 Minuten mit 82,0 Teilen Toluol verdünnt.

- Bei 90°C werden anschließend je 125,0 Teile der in Beispiel 3 genannten Mischung 2er halbblockierter Toluylendiisocyanate
25 in einer Stunde zugetropft. Der Ansatz wird 1 Stunde bei 90°C nachgerührt und dann 136,0 Teile Toluol und 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat zugesetzt und 5 Stunden bei 90°C weitergerührt. Der NCO-Wert beträgt dann 0,28 %. Nach dem Verdünnen mit weiteren 60 Teilen Toluol beträgt der Festgehalt der Komponente A, 73 %.
30

- Zur Herstellung eines kathodisch abscheidbaren Harzes werden 200,0 Teile der Komponente A mit 70,0 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Polyaminoimidazolin 2 Stunden bei 100°C umgesetzt
35

und anschließend mit 30,0 Teilen Methylaethylketon verdünnt.
Der Festgehalt des Harzes beträgt 70,10 %.

Ein Lackbad wird erhalten aus 164,0 Teilen des Harzes, 2,8 Teilen
5 Dibutylzinndilaurat, 12,0 Teilen eines Mono-Alkanols mit
einer Alkylkettenlänge von $C_{12}-C_{14}$; 3,0 Teilen Essigsäure
und 149 Teilen der nachfolgend beschriebenen Pigmentanrei-
bung. Die Mischung wird mit vollentsalztem Wasser auf einen
Festgehalt von 12 % verdünnt (pH-Wert 7,35; Leitwert
10 $0,98 \cdot s \cdot cm^{-1}$).

Nachdem das Bad über Nacht bei Raumtemperatur gerührt ist,
werden 10 Teile Isodekanol zugesetzt und eingerührt. Die Ab-
scheidung wird bei 150 Volt auf eisen-phosphatierten, chro-
15 matgespülten und wärmegetrockneten Stahltafeln durchgerührt
und ergeben nach dem Einbrennen (20 Minuten $180^{\circ}C$) glatte,
fehlerfreie Überzüge (Schichtdicke $16 \mu m$) mit einem Korro-
sionswert (DIN 50 021) nach 10 Tagen von kleiner 0,5 mm und
guten mechanischen Eigenschaften.

20

Beispiel 5

200,0 Teile der nach Beispiel 2 hergestellten Komponente A
werden mit 100,0 Teilen der nachfolgend beschriebenen Kompo-
25 nente B in 22 Teilen Toluol 2 Stunden bei $100^{\circ}C$ umgesetzt.

Anschließend wird mit 30 Teilen Methylaethylketon verdünnt.
Der Feststoffgehalt des kathodisch abscheidbaren Harzes be-
trägt 70,5 %.

30

Die Komponente B wird wie folgt hergestellt:

300,0 Teile Diaethylentriamin (starker Überschuss) werden
auf $70^{\circ}C$ erwärmt, dann wird eine Lösung aus 350,0 Teilen
35 eines Glycidylaethers aus phenolmodifiziertem Cardanol mit

Einem Epoxidwert von 0,184 (z.B. Dobekot E4 der Firma Beck of India) in 100,0 Teilen Toluol innerhalb einer Stunde zuge-
tropft. Danach wird bei gutem Vakuum das Lösungsmittel und
das überschüssige Amin durch Destillation soweit wie möglich
5 entfernt. Dabei läßt man die Temperatur im Reaktionsgefäß
langsam ansteigen und erreicht gegen Ende der Destillation
eine Temperatur von ca. 180°C die 30 Minuten gehalten wird.
Das etwas dunkle halbfeste Produkt wird unverdünnt weiter-
verarbeitet.

10

Zur Herstellung eines Lackbades werden 126,0 Teile des
kathodisch abscheidbaren Harzes mit 10,0 Teilen eines Mono-
alkanols mit einer Kettenlänge von C₁₂-C₁₄; 2,0 Teile
Dibutylzinndilaurat, 1,5 Teile Essigsäure und 103,0 Teile
15 einer nachfolgend beschriebenen wäßrigen Pigmentmahlung ge-
mischt: 50,0 Teile des kathodischen Bindemittels, protoniert
mit 1,3 Teilen Essigsäure werden mit 180,0 Teilen vollentsalz-
tem Wasser verdünnt und mit 34,0 Teilen Talkum 18,0 Teilen
Titandioxid; 8,1 Teilen Ruß versetzt und in einer Kugelmühle
20 bis zu einer Kornfeinheit von kleiner 4,µm gemahlen. Das
Reibharz zeichnet sich durch eine besonders gute Netz-
wirkung beim Anreiben aus; die Anreibung weist ein besonders gutes
Pigmenttragevermögen auf. Das fertige Lackbad besitzt einen
Feststoffgehalt von 10 %, einen pH-Wert 6,75 und Leitwert
25 1,04 s.cm⁻¹.

Nach 24stündigem Rühren des Bades werden 10 Teile Isodeka-
nol eingerührt. Die Abscheidungen auf zink-phosphatierten,
wassergespülten und luftgetrockneten Stahlblechen (Bon-
30 der 127 WL der Metallgesellschaft) bei 150 V vorgenommen,
ergibt nach dem Einbrennen (20'/180°C) glatte Beschichtungen
von einer Schichtdicke von ca. 18,µm, welche gute mechanische
und korrosionsschützende Eigenschaften aufweisen. Nach
DIN 50 021 werden nach 15 Tagen Werte von kleiner 2 mm
35 erreicht.

Beispiel 6

Zur Herstellung eines Polyaetherpolyols werden zu 540,0 Teilen Glykol, 100,0 Teile Toluol und 1,0 Teil Sortrifluorid-aetherat 500,0 Teile eines Diglycidylaethers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin in Portionen zu je 50,0 Teilen im Abstand von 5 Minuten bei 100°C zugegeben und 1 Stunde nachgerührt. Danach werden die flüchtigen Anteile bei Wasserstrahlvakuum soweit wie möglich entfernt (Innentemperatur des Ansatzes gegen Ende der Destillation 170 - 130°C). Nachdem 370,0 Teile Toluol zugesetzt sind, wird ein Gemisch aus 300,0 Teilen Aethylglykol halbblockiertem Toluylendiisocyanat 80/20 in 90 Minuten bei 90°C zugetropft und 3 Stunden bei 120°C weitergerührt. Danach liegt der NCO-Wert der Komponente A bei 0,20 % der Festgehalt nach Verdünnen mit 161,0 Teilen Toluol bei 71 %.

Zur Herstellung eines kathodisch abscheidbaren Bindemittels werden 200,0 Teile der Komponente A mit 100,0 Teilen des nachfolgend beschriebenen Polyamins (Komponente B) und 22,0 Teilen Toluol 3 Stunden bei 110°C umgesetzt und mit 30,0 Teilen Methylaethylketon verdünnt. Der Festgehalt des Harzes beträgt 72,5 %.

Zur Herstellung des obengenannten Polyamins (Komponente B) werden zu 412,0 Teilen Diaethylentriamin bei 70°C 375,0 Teile eines Diglycidylaethers aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidwert von 0,5 und 50,0 Teilen Toluol zuge- tropft. Die Entfernung des überschüssigen Amins wird analog Komponente B Beispiel 5 durchgeführt.

Zur Herstellung eines Elektrotauchbades werden 143,0 Teile des kathodisch abscheidbaren Harzes mit 2,5 Teilen Essig- säure protoniert und mit vollentsalztem Wasser auf ein Volu-

men von 1000 Teilen verdünnt (pH-Wert 7,7/30°C, Leitwert 1,4 s.cm⁻¹ bei 30°C).

- 5 Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden auf phosphatbeschichteten Stahlblechen bei 200 V/2 Minuten, Abscheidungen durchgeführt. Nach dem Einbrennen (20 Minuten bei 180°C) werden, sehr harte, glatte Filme einer Schichtstärke von ca. 13 µm erhalten.

10 Beispiel 7

- 15 In einem 5-l-Reaktor werden 511,0 Teile Diaethylenglykoldimethylether und 323,7 Teile Epichlorhydrin vorgelegt; unter Rühren werden 1064,0 Teile Bisphenol A zugegeben und bei 60°C gelöst.

- 20 336,0 Teile 50%ige Natronlauge werden innerhalb 1 Stunde zutropft. Dabei ist gute Kühlung notwendig, da die Reaktion stark exotherm verläuft.

- 25 Während der NaOH-Zugabe läßt man die Temperatur langsam auf 80°C ansteigen. Nach Zulaufende reagiert der Ansatz 1 Stunde bei 100°C nach. Danach werden 140,0 Teile Äthylenoxid auf den Ansatz gedrückt. Dabei senkt man die Innentemperatur auf ca. 80°C ab und läßt anschließend 1 Stunde bei 85 - 90°C zu Ende reagieren. Anschließend wird der Ansatz mit 50 ml Salzsäure conc. neutralisiert. Nach Zugabe von Toluol wird das Wasser ausgekreist und die Lösung filtriert. Der Festgehalt beträgt 55 %.

- 30 950,0 Teile der Lösung werden ein Gemisch aus 257,5 Teilen eines Äthylglykol-halbblockierten und 296,5 Teilen eines 2-Äthylhexanol-halbblockierten Toluylendiisocyanates bei 90°C innerhalb von 1,5 Stunden zutropft und 1 Stunde nachgerührt
- 35 und mit 28,0 Teilen Toluol verdünnt.

Der Festgehalt der Lösung der Komponente A beträgt 72,0 %.

5 Zur Herstellung eines kathodisch abscheidbaren Bindemittels werden 195,0 Teile des geblockte Isocyanatgruppen enthalten-
den Polyaetherpolyol-Derivates mit 70,0 Teilen eines Polyami-
noamids aus "dimeren" Fettsäuren und Aminen mit einer Aminzahl
von 300 (z.B. Versamid 125 der Firma Schering AG) gemischt
und 4 Stunden 15 Minuten bei 100°C zur Reaktion gebracht und
dann mit 30,0 Teilen Methylaethylketon verdünnt. Der Festge-
halt beträgt 69,0 %.

15 Zur Herstellung eines Elektrotauchbades werden 145,0 Teile des Bindemittels mit 2,5 Teilen Essigsäure protoniert und mit vollentsalztem Wasser auf ein Volumen von 1.000 Teilen
verdünnt (pH-Wert 6,6 Leitwert 0,6 s.cm⁻¹). Nach dem Aus-
rühren über Nacht werden Abscheidungen (280 Volt/2 Minuten)
auf phosphatierten Stahlplatten durchgeführt, die nach dem
Einbrennen bei 180°C/20 Minuten glatte Überzüge mit einer
Schichtdicke von 10,um ergeben.

h

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender kathodisch
abscheidbarer Elektrotauchlackbindemittel durch Umset-
zung von gegebenenfalls Thiogruppen enthaltenden Poly-
ätherpolyolen mit halbverkappten Diisocyanaten oder
teilverkappten Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet,
daß die verkappte Isocyanatgruppierungen enthaltenden
Umsetzungsprodukte (A) mit einem Polyamin (B), dessen
Aminogruppen gegebenenfalls teilweise als Ketimingruppen
vorliegen, so zur Reaktion gebracht werden, daß min-
destens eine Aminogruppe des Polyamins (B) mit einer
verkappten Isocyanatgruppe des Umsetzungsproduktes (A)
eine Harnstoffgruppe bildet, und das selbstvernetzende
Umsetzungsprodukt aus (A) und (B) in üblicher Weise durch
Protonierung mit einer Säure in wasserverdünnbare Form
überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das verkappte Isocyanatgruppierungen enthaltende
Umsetzungsprodukt (A) mit dem Polyamin (B) im Gewichts-
verhältnis 9 : 1 bis 2,5 : 7,5 umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß die im selbstvernetzenden Umsetzungsprodukt
aus (A) und (B) enthaltenen primären und/oder sekundä-
ren Aminogruppen und/oder Ketimingruppen Aminzahlen
zwischen 20 und 200 ergeben.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß als Polyätherpolyol zur Herstellung des Umsetzungs-
produktes (A) ein epoxidgruppenfreies Reaktionsprodukt
aus Glycidyläthern von Di- oder Polyphenolen und einer

Verbindung der Formel HXR verwendet wird, wobei X für O,
S, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ steht, n eine ganze

Zahl von 1 bis 3 bedeutet und R für einen Alkylrest mit
1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen der Reste
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$ steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß als Polyätherpolyol zur Herstellung des Umsetzungs-
produktes (A) das Reaktionsprodukt aus einem äther-
gruppen-enthaltenden Di- oder Polyphenol mit einer
Monoepoxidverbindung verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß als Polyätherpolyol zur Herstellung des Um-
setzungsproduktes (A) ein epoxidgruppenfreies Reaktions-
produkt aus mindestens einem Glycidyläther eines Di-
oder Polyphenols und Cardanol verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (A)
ein epoxidgruppenfreies Umsetzungsprodukt aus Glycidyl-
äthern mehrwertiger aliphatischer Alkohole, Polyätheral-
kohole oder aus epoxidierten Polybutadienölen und einer
Verbindung der Formel HXR verwendet wird, wobei X für
O, S, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ steht, n eine

ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und R für einen Alkyl-
rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen der
Reste $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$ steht, und als

Polyamin (B) ein Reaktionsprodukt aus einem Diglycidyl-
äther auf der Basis eines mehrwertigen Phenols mit
einem mehrwertigen Amin verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyätherpolyol zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (A) ein Reaktionsprodukt aus einem 3- bis 6-wertigen Alkohol und Äthylenoxid oder Propylenoxid verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (A) ein mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol halbverkapptes Toluylendiisocyanat verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (A) ein mit einem Alkylenglykolmonoalkyläther mit 1 bis 3 Alkylengruppen teilverkapptes Di- oder Polyisocyanat verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (A) ein teilverkapptes Di- oder Polyisocyanat verwendet wird, dessen Verkappungsmittel teilweise aus einem Phenol, Phthalimid, Imidazol oder einem Ketoxim bestehen, wobei diese Verkappungsmittel gegebenenfalls nach der Reaktion des Umsetzungsproduktes (A) mit Polyamin (B), dessen Aminogruppen in diesem Falle teilweise als Ketimingruppen vorliegen, mit einer Epoxidverbindung umgesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt (A) ein partiell mit ungesättigten Fettsäuren verestertes, verkappte Isocyanatgruppen sowie gegebenenfalls Thiogruppen enthaltendes Polyätherpolyol ist, dessen Fettsäurerest bei der Reaktion mit dem Polyamin (B) zumindest teilweise

unter Aminolyse und Amidbildung auf das Polyamin (B) oder den Polyaminanteil des Umsetzungsproduktes aus (A) und (B) übertragen wird.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin (B) ein Umsetzungsprodukt eines mehrwertigen Amins mit dem Glycidyläther des Cardanols und/oder dem Diglycidyläther eines Phenoladduktes des Cardanols verwendet wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin (B) 4 - 15 primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin B olefinisch ungesättigte Gruppierungen enthält und Molekulargewichte zwischen etwa 100 und 5000 aufweist.

20

25

30

35

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A D	<u>FR - A - 2 158 033 (PPG)</u> & DE - B - 2 252 536 * Seite 25, Zeilen 1-12; Seite 26, Zeilen 11-19 * --		C 09 D 5/40 C 25 D 13/06 C 08 G 18/08 18/80
A	<u>US - A - 4 017 438 (ROBERT D. JERABEK)</u> * Spalte 14, Zeilen 50-60; Spalte 14, Zeile 65 bis Spalte 15, Zeile 2; Spalte 6, Zeilen 51-57 * --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 25 D 13/06 C 08 G 18/08 18/48 18/80
A	<u>DE - A - 2 632 708 (KAO SOAP)</u> * Seiten 31-32; Anspruch 1 * ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Del. Haag	05-02-1980	GIRARD	